

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-154630

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

H01G 9/016

(21)Application number : 10-268452

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 22.09.1998

(72)Inventor : MUSHIAKI NAOFUMI

INOUE TAKASHI

IKEGAMI AKI

OKADA YUICHI

(30)Priority

Priority number : 09257121

Priority date : 22.09.1997

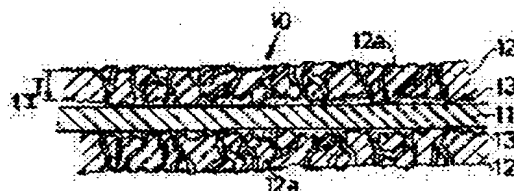
Priority country : JP

## (54) POLAR ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve bond strength and contact condition, by laminating a collector on an electrode sheet through a conductive adhesive layer contg. conductive C and binder, so as to penetrate part of this adhesive layer in pores of the electrode sheet at a specified percent age with respect to the depth of the electrode sheet.

**SOLUTION:** An electrode comprises a conductive adhesive layer 13 contg. a conductive adhesive composed of conductive C and binder. This layer can exist in the form of penetration in pores 12 of an electrode sheet 12, using the conductive adhesive dispersed in a dispersant 13A. After removal of the dispersant, anchor effect improves bond strength of a collector 11 to the sheet 12. The penetration percentage of the adhesive layer 13 composed of such conductive adhesive into pores 12a of the sheet 12 is over 15%, pref. over 0.25% and below 30%, pref. 15% of the thickness of the sheet 12.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-154630

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058  
9/016

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-268452

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月22日

(31) 優先権主張番号 特願平9-257121

(32) 優先日 平 9 (1997) 9月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号

(72) 発明者 虫明 直文

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 井上 剛史

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 池上 亜樹

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外 2 名)

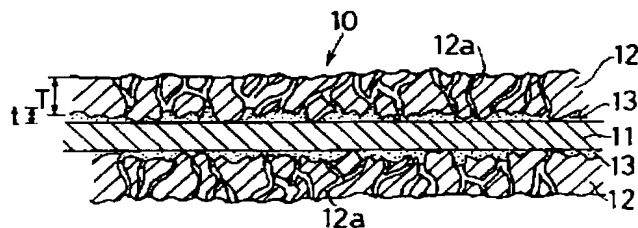
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分極性電極体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極体における集電体と電極材料の接合強度及び接触状態を改良して、連続生産が容易で、しかも高電気容量及び低内部抵抗の分極性電極体、及びその製造方法、及び該分極性電極体を用いた電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 集電体の両面に、活性炭を主体とする多孔質の電極シートが積層されてなる分極性電極体において、前記集電体と前記電極シートとは、導電性炭素及びバインダーを含有してなる導電性接着剤層を介して積層され、前記導電性接着剤層の一部は前記電極シートの空隙部分に進入していて、且つその進入度は該電極シートの厚みに対して 0.15～30%である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体の両面に、活性炭を主体とする多孔質の電極シートが積層されてなる分極性電極体において、

前記集電体と前記電極シートとは、導電性炭素及びバインダーを含有してなる導電性接着剤層を介して積層され、

前記導電性接着剤層の一部は前記電極シートの空孔部分に進入して、且つその進入度は該電極シートの厚みに対して 0.15～30%であることを特徴とする分極性電極体。 10

【請求項 2】 前記電極シートの最大孔径が 0.5～20  $\mu\text{m}$  である請求項 1 に記載の分極性電極体。

【請求項 3】 前記電極シートは、空孔率が 40～90% である請求項 1 又は 2 に記載の分極性電極体。

【請求項 4】 前記集電体は、アルミニウム、ステンレス、チタン及びタンタルの群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を、箔状、板状、シート状のいずれかの形状としたものである請求項 1～3 のいずれかに記載の分極性電極体。 20

【請求項 5】 前記集電体は、表面部が凹凸を有する面で構成されている金属箔、金属薄板、又は金属シートで構成されていて、

前記集電体と前記電極シートとの間に形成されている前記導電性接着剤層の一部が、前記集電体の凹部に進入している請求項 1～4 のいずれかに記載の分極性電極体。

【請求項 6】 前記集電体の凸部の一部が、前記電極シートと接触している請求項 5 に記載の分極性電極体。

【請求項 7】 前記集電体は、エッチングにより粗面にされた金属箔、金属薄板、又は金属シートである請求項 5 又は 6 に記載の分極性電極体。 30

【請求項 8】 前記導電性炭素は、黒鉛またはカーボンブラックである請求項 1～7 に記載の分極性電極体。

【請求項 9】 前記導電性炭素の平均粒径は 0.5～50  $\mu\text{m}$  である請求項 1～8 のいずれかに記載の分極性電極体。

【請求項 10】 前記バインダーは、熱可塑性樹脂、セルロース誘導体、及び水ガラスの群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1～9 のいずれかに記載の分極性電極体。

【請求項 11】 請求項 1～10 に記載の分極性電極体が複数並設され、隣接する分極性電極体間にセパレータが介設され、該分極性電極体と該セパレータとの間に電解液が充填されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 12】 導電性接着剤を分散媒に分散してなる導電性接着剤液を、電極シート及び／又は集電体の表面に塗布する工程；塗布された該導電性接着剤液層を介して、前記電極シートと前記集電体とを重ね合わせる工程；及び重ね合せられた電極シートと集電体との間に存する 50

前記導電性接着剤液層から前記分散媒を除去する工程；を含むことを特徴とする分極性電極体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極シートと集電体との接合強度に優れ、しかも内部抵抗が小さい分極性電極体及びその製造方法及び該分極性電極体を用いた電気二重層コンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の電気二重層コンデンサとしては、一対の分極性電極体間にセパレータを介在させ、これらを電解液とともに金属ケース、封口板及び両者を絶縁するガスケットによって密封するタイプ（コイン或いはボタンタイプ）；長尺の電極シートとセパレータを重ね合わせて巻回する事により電気二重層コンデンサユニットを構成し、これを金属ケース内に収納し、次いで電解液を含浸させて封口するタイプ（巻回タイプ）；長方形の電極薄膜とセパレータとを交互に重ねて電極積層体を形成し、電極の正極端部に正極リードを、負極端部に負極リードを、夫々かしめにより接続して電気二重層コンデンサユニットを構成し、これを金属ケース内に収納した後、電解液をユニットに含浸させて封口するタイプ（スタックタイプ）等がある。

【0003】 ここで、電気自動車等のパワー用途の電気二重層コンデンサの場合、単位体積あたりの電気容量が高く且つ内部抵抗が低いというような高エネルギー密度及び高出力密度を有することが要求される。かかる要求を満足するために、電極の対向面積を大きくするという電極体の大面積化や電極体の薄膜化について検討されている。また、電気二重層コンデンサとして、量産性に優れている必要があることはいうまでもない。

【0004】 電極体の対向面積の大面積化及び電極体の薄膜化のために、シート状、薄膜状の電極体は、①電極材料を含むペースト状、インク状の混合物を集電体に塗布等により付着させた後、乾燥（溶媒除去）、圧延等を行う方法；あるいは②電極材料を含んでなる電極シートを予め作製し、この電極シート表面に集電体を重ね合わせて圧延ローラー等で一体化する方法によって製造されている。

【0005】 このような製造方法において、電気二重層コンデンサにおける内部抵抗を小さくするためには、電極材料と集電体との接触一体化の向上が重要となる。ここで、電極材料としては、活性炭、アセチレンブラック等の良伝導性の炭素系粉末粒子が一般に用いられる。図 7 に示すように、炭素系粒子で構成される電極材料層又は電極シート（以下、両者を区別しないときは、まとめて「電極材料層 2」という）は粒子間間隙が空孔 3 となる多孔質層で、その表面は凹凸面となっている。このため、集電体 1 として表面が平滑な金属箔、金属シートなどを使用した場合、集電体 1 と電極材料層 2 との界面が

点接触となり、実質的な接触面積が減少している。このことは、集電体 1 と電極材料層 2 との接合強度の低下をもたらすばかりでなく、集電体 1 と電極材料層 2 との間に介在する空気部（電解液が注入された場合には液相部となる）4 の増大から電気抵抗が大きくなり、電気二重層コンデンサ特性の低下の原因となる。

【0006】そこで、集電体と電極材料層との接触面積を確保すべく、表面に凹凸を有する集電体を用いる電極体が提案されている。

【0007】例えば、上記①の方法で製造される電極体 10 としては、集電体としてアルミニウムネットを用い、電極材料となる活性炭粉末を含フッ素ポリマー及びメチルアルコールの混合液に分散混合させてなるペーストを、前記アルミニウムネット上に塗布したもの（特開平 4 - 1 6 2 5 1 0 号）；電極材料として活性炭粉末及びアセチレンブラックを水とメタノールの混合溶液に混合し、更にカルボキシメチルセルロース水溶液を添加してなるスラリーを、粗面化したアルミニウム箔で構成される集電体に付着したもの（特開平 4 - 1 6 2 5 1 0 号）；電極材料となる活性炭粉末及びアセチレンブラックに、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン水性ディスパーション及びポリビニルピロリドンを加えた混合物を、集電体となるアルミニウムエキスパンドメタルに付着したもの（米国特許 4, 3 2 7, 4 0 0 号）が提案されている。また上記②の方法により製造される電極体 20 としては、活性炭及び導電性付与剤をバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンによって結合させた電極材料シートを作製し、この電極材料シートと、エッチングにより表面を粗にした金属箔やエキスパンドメタルのように開口部を有する金属板で構成した集電体とを重ね合わせ、圧延ローラーをかけて接合一体性を高めた薄型電極体が提案されている（特公昭 5 4 - 1 2 6 2 0 号）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように、表面が凹凸面となるようにした金属箔、あるいは開口部を有するエキスパンドメタルやパンチングメタルで構成される集電体を用いても、接触面積は未だ十分なレベルとは言えず、ロール形態での電極連続生産時の送りテンションや巻回テンションに十分耐えるためには、電極材料層と集電体との接合強度の更なる向上が求められる。また高出力密度の観点から、内部抵抗の更なる低減即ち電極材料層と集電体との間に介在する空気部の低減が求められている。

【0009】ここで、エキスパンドメタル等の開口部を有する集電体の場合、開口部を大きくして、電極シート表面の凹凸を集電体の開口部にかみ合わせ易くすることが考えられる。しかし、エキスパンドメタル等の開口部を大きくすると、集電体の強度が低下する上に、集電体の単位断面積が減少していくために、集電体における集電効果が不十分となり、電気二重層コンデンサの単位体 50

積当たりの大容量化の支障となる場合もある。

【0010】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電極体における集電体と電極材料の接合強度及び接触状態を改良して、連続生産が容易で、しかも高電気容量及び低内部抵抗の分極性電極体、及びその製造方法、及び該分極性電極体を用いた電気二重層コンデンサを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の分極性電極体は、集電体の両面に、活性炭を主体とする多孔質の電極シートが積層されてなる分極性電極体において、前記集電体と前記電極シートとは、導電性炭素及びバインダーを含有してなる導電性接着剤層を介して積層され、前記導電性接着剤層の一部は前記電極シートの空孔部分に進入して、且つその進入度は該電極シートの厚みに対して 0. 1 5 ~ 3 0 % であることを特徴とする。

【0012】前記電極シートの最大孔径が 0. 5 ~ 2 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、空孔率が 4 0 ~ 9 0 % であることが好ましい。

【0013】前記集電体は、アルミニウム、ステンレス、チタン及びタンタルの群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を、箔状、板状、シート状のいずれかの形状としたものであることが好ましい。

【0014】前記集電体は、表面部が凹凸を有する面で構成されている金属箔、金属薄板、又は金属シートで構成されていて、前記集電体と前記電極シートとの間に形成されている前記導電性接着剤層の一部が、前記集電体の凹部に進入していることが好ましく、さらに前記集電体の凸部の一部が、前記電極シートと接触していることが好ましい。

【0015】前記集電体は、エッチングにより粗面にされた金属箔、金属薄板、又は金属シートであることが好ましい。

【0016】前記導電性接着剤において、前記導電性炭素は、黒鉛またはカーボンブラックであることが好ましく、前記導電性炭素の平均粒径は 0. 5 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、前記バインダーは、熱可塑性樹脂、セルロース誘導体、及び水ガラスの群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0017】本発明の電気二重層コンデンサは、本発明の分極性電極体が複数並設され、隣接する分極性電極体間にセパレータが介設され、該分極性電極体と該セパレータとの間に電解液が充填されていることを特徴とする。

【0018】本発明の分極性電極体の製造方法は、導電性接着剤を分散媒に分散してなる導電性接着剤液を、電極シート及び／又は集電体の表面に塗布する工程；塗布された該導電性接着剤液層を介して、前記電極シートと前記集電体とを重ね合わせる工程；及び重ね合せられた電

極シートと集電体との間に存する前記導電性接着剤液層から前記分散媒を除去する工程；を含むことを特徴とする。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】まず、本発明の分極性電極体の一実施形態について、図 1 に基づいて説明する。

【0020】分極性電極体 10 は、集電体 11 の両面に、活性炭を主体として構成される多孔質の電極シート 12、12 が、導電性接着剤層 13、13 を介して積層されていて、且つ該導電性接着剤層 13 を構成する導電性接着剤が前記多孔質の電極シート 12 の空孔部分 12a にまで進入していることを特徴とするものである。

【0021】前記電極シート 12 は、炭素電極材料となる活性炭に適宜カーボンブラックやポリテトラフルオロエチレン粉末等を混合し、この混合物にエタノールやオイル等を加えたものをロール圧延等することにより得られる多孔質のシートである。つまり活性炭粒子間の間隙が空孔 12a となって、多孔質のシートを形成している。尚、本明細書において言う「シート」は、フィルムをも包含する概念である。

【0022】電極シート 12 の原料となる活性炭としては、一般に炭素電極として用いられている活性炭を使用することができ、具体的には、木炭、ヤシガラ炭、褐炭、この屑などの未炭化物を、水蒸気や二酸化炭素等のガスで賦活させたもの、あるいは塩化亜鉛等の薬品で賦活させたものなどを用いることができ、その性状としては、粉末状であってもよいし、粒状であってもよい。このように、活性炭は賦活により比表面積が著しく大きくされることになっているので、単位体積あたり電気容量が大きな電極を形成することができる。

【0023】電極シート 12 の最大空孔の孔径（最大孔径）は、0.5～20 μm であることが好ましい。最大孔径が 0.5 μm 未満の場合は、導電性接着剤が電極シート 12 の空孔部分 12a に進入しにくくなり、20 μm より大きい場合は、導電性接着剤が電極シート 12 の空孔 12a の奥深くにまで進入し、導電性接着剤が集電体 11 と電極シート 12 との接触界面に残りにくい上、活性炭の細孔内部が導電性接着剤でおおわれることとなって、コンデンサ性能が低下してしまうからである。尚、本明細書にいう最大孔径は、ASTM-E-128-61 に準じてエタノール中でのバブルポイントにより測定される孔径をいう。

【0024】電極シート 12 の空孔率は、好ましくは 40～90% であり、より好ましくは 60～80% である。空孔率が 40% 未満の場合は、導電性接着剤層 13 を構成する導電性接着剤が電極シート 12 の空孔 12a に進入できる量が少なくなるため、導電性接着剤層 13 の介在によっても十分な接合強度の向上を図ることができないからである。一方、90% より大きい場合、導電性接着剤の量が不足していると、導電性接着剤が進入し

ていない空孔 12a が存在するようになり、接合強度の改良効果が不十分となるからである。また集電体 11 との間に空気層（コンデンサとした場合には電解液が注入されて液相部分となる）が介在することによって内部抵抗の低下を招くことになるからである。逆に介在させる導電性接着剤の量が十分な場合には、電極シート 12 の空孔 12a の奥深くにまで導電性接着剤が進入し、電極シート 12 を構成している活性炭の細孔の大部分が導電性接着剤でおおわれることとなって、活性炭の比表面積が低下し、これに伴って、コンデンサ性能が低下してしまうからである。ここで、本明細書にいう空孔率（%）は、電極シート 12 全体の容積（V）に対する空孔容積（V<sub>o</sub>）の割合〔（V<sub>o</sub>/V）×100〕として求められる値をいう。空孔容積は電極シート 12 の真密度（ρ）と電極シート 12 の重量（W）から求められる電極シート 12 の充実部分の体積（W/ρ）を膜全体の容積 V から差し引くという下記式から求められる。

$$V_o = V - (W / \rho)$$

【0025】尚、電極シート 12 の空孔率、最大孔径は、電極シート 12 の構成材料である活性炭の種類、バインダー量、電極シート作製時のロール圧力等により調整することができる。

【0026】導電性接着剤層 13 を構成する導電性接着剤は、導電性炭素とバインダーから構成される。導電性接着剤層 13 は、分散媒に分散された導電性接着剤液を用いることにより電極シート 12 の空孔 12a に進入する形で存在することができ、分散媒除去後、アンカー効果により、集電体 11 と電極シート 12 の接合強度の向上を図ることができる。また、導電性接着剤層 13 は、電極シート 12 の表面部の凹凸故に集電体 11 との接触界面に存在する空隙（空気部）に充填されるように存在することとなり、結果として接触界面に介在する空気部の体積が小さくなって、分極性電極体 10 の内部抵抗の低下を防止することができる。

【0027】導電性接着剤に用いられる導電性炭素としては、非局在化した π 電子の存在故に高い電気伝導性を示す黒鉛；黒鉛質の炭素微結晶が数層集まって乱層構造を形成した球状集合体であるカーボンブラック；メタン、プロパン、アセチレン等の炭化水素を気相で熱分解し、基板となる黒板上に薄膜の状態では析出させてなる熱分解黒鉛などを使用することができる。これらのうち、黒鉛、カーボンブラックが好ましく用いられる。またカーボンブラックとしては、ストラクチャーが高く電気伝導性に優れたアセチレンブラックが好ましく用いられる。

【0028】このような導電性炭素の平均粒径は、0.5～50 μm であることが好ましい。平均粒径が 50 μm より大きい場合は、大部分の導電性炭素粒子が電極シート 12 の空孔部分 12a に進入できないため、アンカー効果による接合強度の増大を期待できないばかりか、

内部抵抗の低減を図るのに要する進捗度を達成しにくいからである。0.5  $\mu\text{m}$ 未満の場合は、大部分の導電性炭素粒子が電極シート12の空孔12aの奥深くにまで進入できるために、導電性炭素が集電体11と電極シート12との界面に残りにくくなって、接合強度の改善を図れないからである。また、導電性炭素が電極シート12の奥深くにまで進入すると、電極シート12を構成している活性炭の細孔が導電性炭素で覆われることになり、その結果、活性炭の比表面積の低下、すなわち活性度が低下することになってコンデンサ性能が低下してしまうからである。

【0029】導電性接着剤に用いられるバインダーとしては、水ガラス；カルボキシメチルセルロースのNa塩またはアンモニウム塩等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセテート、ポリビス（ポリブテン）等の熱可塑性樹脂が用いられる。

【0030】以上のような構成を有する導電性接着剤で構成される導電性接着剤層13が電極シート12の空孔部分12aに進入する割合（進入度）は、電極シート12の厚みに対して0.15%以上、好ましくは0.25%以上で、30%以下、好ましくは15%以下である。電極シート12の厚みに対して0.15%未満の深さしか進入できない場合には、アンカー効果による接合強度の向上が得られず、また場合によっては電極シート12と導電性接着剤層13との間に空気層が介在することもある。一方、電極シート12の厚みに対して30%超の深さにまで進入している場合には、接合強度は向上するが、電極シートを構成している活性炭の細孔内部が導電性接着剤で覆われる割合が高くなりすぎて、活性炭の比表面積が低下、ひいては活性度が低下し、その結果、静電容量が低下してしまうからである。

【0031】尚、本明細書にいう進入度（%）は、分極性電極体10の任意の個所を厚み方向にカッターを用いて切断し、その断面を電子顕微鏡で観察した場合に、電極シート12の平均厚み（T）に対する導電性接着剤層13の電極シート12側の先端部と電極シート12の導電性接着剤層13側の先端部との平均距離（t）の割合〔（t/T）×100〕として求められる。導電性接着剤層13の電極シート12の空孔部分12aへの進入度は、電極シート12の最大孔径、導電性接着剤量、電極シート12と集電体11との積層時にかけられる圧力等により適宜調節することができる。

【0032】集電体11は、アルミニウム、ステンレス、チタン、タンタル等の金属で構成されることが好ましい。これらの金属は、箔、板、シートのいずれかの形状のものをを用いることができる。本発明の分極性電極では、集電体として平滑面の金属箔、金属薄板、金属シートなどを集電体として用いることが可能であり、図1に

示すように、集電体11と電極シート12との点接触のために界面に存する空隙に導電性接着剤13が充填されて空気層の介在を少なくできるとともに、更に電極シート12の空孔12aにまで導電性接着剤13が進入することにより、アンカー効果による接合強度の向上を図ることができる。

【0033】より好ましい集電体11としては、金属箔、金属薄板、金属シートの表面部に凹凸を有するように粗面化したものである。粗面化の方法としては、サンドブラスト、エッチングなどが挙げられるが、特に化学薬品を用いてケミカルエッチングする方法が、集電体表面に形成される細孔や凹凸状態が接着剤のアンカー効果に適しているという理由から好ましい。

【0034】表面部が凹凸を有するように粗面化された集電体を用いた分極性電極を、図2に示す。この分極性電極体10'では、導電性接着剤層13を構成している導電性接着剤の一部が、電極シート12の空孔12aに進入するだけでなく、集電体11'の凹部11'aにも進入して、両者の接合強度の向上を図ることができる。この場合、凹部11'aに進入した導電性接着剤は凹部に存在する空気を排除し、コンデンサ使用時の電解液の介在による電気抵抗の増大を防止するとともに、集電体11'と導電性接着剤層13については電極シート12との接合強度の向上にも寄与できる。

【0035】また、表面部に凹凸を有するように粗面化した集電体11'を用いた場合、導電性接着剤量、積層時にかける圧力によって、図3に示すような構成を有する分極性電極体10''を得ることもできる。すなわち分極性電極体10''全体としては、集電体11'と電極シート12との間に導電性接着剤層13が介在しているが、微視的には集電体11'の凸部11'bが電極シート12の凸部と接触している。このような場合には、更なる内部抵抗の低減を図ることができる。つまり、導電パスとして、集電体11'から導電性接着剤層13を介して電極シート12へ伝導するパス（図3中、矢印Aで示す）と、集電体11'から直接電極シート12へ伝導されるパス（図3中、矢印Bで示す）との2種類のパスが形成されることとなる。Bのパスは、Aのパスよりも電気抵抗が小さいことから、このようにA、Bの2種類の導電パスが形成されることは、より内部抵抗が低減し、高出力が得られる電気二重層コンデンサを提供することができる。

【0036】以上のような構成を有する分極性電極体は、以下のような方法で製造することができる。

【0037】まず、導電性接着剤を分散媒に分散してなる導電性接着剤液を調製する。ここで、導電性接着剤液を調製するための分散媒としては、水、低級アルコールなどが用いられ、導電性炭素の濃度が20～30重量%となるように調製することが好ましい。具体的には、表1に示すような組成を有する導電性接着剤液が好ましく

用いられる。これらを適宜選択して、1～30倍の濃度 \* 【0038】  
で使用する事が好ましい。

\* 【表 1】

	導電性炭素 (平均粒径)	バインダー	分散媒	その他
1	天然黒鉛 (3 μm) 20～30重量%	カルボキシメチルセルロースのNa塩 4～16重量%	水 50～75重量%	アンモニア 数重量%
2	天然黒鉛 (3 μm) 25～30重量%	メチルセルロース 5～20重量%	イソプロピルアルコール 45～75重量%	
3	天然黒鉛 (3 μm) 25～30重量%	ポリビニルアルコール 5～20重量%	イソプロピルアルコール 45～75重量%	
4	天然黒鉛 (3 μm) 25～30重量%	ポリビニルブチラール 5～20重量%	イソプロピルアルコール 45～75重量%	
5	天然黒鉛 (3 μm) 25～30重量%	ポリビニルアセタール 5～20重量%	イソプロピルアルコール 45～75重量%	
6	天然黒鉛 (3 μm) 25～30重量%	ポリビニルピリデン 5～20重量%	イソプロピルアルコール 45～75重量%	
7	天然黒鉛 (3 μm) 20～30重量%	アクリル酸樹脂-スチレン共重合体 2～8重量%	水 50～75重量%	アンモニア 数重量%
8	天然黒鉛 (3 μm) 25～30重量%	水ガラス 5～20重量%	水 45～75重量%	
9	天然黒鉛 (60 μm) 20～30重量%	カルボキシメチルセルロースのNa塩 4～16重量%	水 50～75重量%	アンモニア 数重量%
10	アセチレンブラック (40 μm) 20～30重量%	カルボキシメチルセルロースのNa塩 4～16重量%	水 50～75重量%	アンモニア 数重量%

【0039】調製した導電性接着剤液を、電極シート及び集電体の少なくとも一方の表面に塗布する。塗布するのは、電極シート又は集電体のいずれか一方の貼り合わせ面でよいが、両方に塗布してもよい。但し、より好ましい方法は、集電体の貼り合わせ面に塗布する方法である。電極シートの表面は実際には粉体の集合体であって、その表面は全体に亘って凹凸が存在しているので、電極シート側に前記導電性接着剤液を塗布した場合は、電極シートの空孔の内部にまで導電性接着剤液が浸透してしまい、電極シートの空孔への導電性接着剤の進入割合が、接合強度の改善及び内部抵抗の低減に好適な進入度を超えてしまうからである。また、量産性を考慮しても、電極シートよりも高強度な集電体に塗布する方が好ましいからである。

【0040】導電性接着剤液の塗布量は、導電性接着剤量 (導電性炭素とバインダーの総量) に換算して、2～15 g/m<sup>2</sup> 程度が好ましく、より好ましくは3～10 g/m<sup>2</sup> 程度である。次工程の積層時の圧力の大きさにもよるが、一般に塗布量が多い程、形成される導電性接着剤層の厚みは大きくなるため、集電体として粗面化された金属箔等を使用した場合に、図2に示すような分極性電極体が得られる。

【0041】次に、塗布された該導電性接着剤液を介して、前記分極性電極材料シートと前記集電体とを重ね合わせて積層体を形成する。積層する方法は種々考えられ、単に重ね合わせるだけでもよいが、ロール間を通す等により圧縮して、積層界面同士を確実に貼り合わせるこ

とが好ましい。集電体として粗面化された金属箔を用いた場合において、導電性接着剤の塗布量及び積層圧力を適宜コントロールすることにより、図3に示すように、集電体の凸部と金属シートの凸部とが接触するような分極性電極体を得ることができる。

【0042】次いで、得られた積層体の前記導電性接着剤液層から分散媒を除去する。除去方法としては種々考えられるが、熱風乾燥を用いて分散媒の除去を行う方法が好ましく採用される。熱風の温度は、分散媒の沸点付近の温度を選択すればよい。分散媒を乾燥等で除去することにより、バインダーと導電性炭素からなる導電性接着剤となって、集電体と電極シートとを接着する役目を果たことになる。

【0043】このようにして、集電体の両側の面に、導電性接着剤層を介して、電極シートが積層一体化される分極性電極体 (図1～図3参照) が製造される。尚、図2及び図3は、集電体の片側のみが描かれている。

【0044】以上のような構成を有する分極性電極体は、集電体と電極シートとの接合強度が高いので、長尺の分極性電極体を作製し、これを巻回してロール状で保存運搬することができるなど、分極性電極体の製造、保存運搬性、耐久性に優れている。しかも分極性電極体において、集電体と電極シートとの間に介在する空気を従来よりも少なくできるので、内部抵抗が小さい。

【0045】本発明の電気二重層コンデンサは、図1に示す分極性電極体10とセパレータ15を交互に並べて

なる組合わせ(図4参照)を複数並設し、分極性電極体10とセパレータ15との間に電解液を充填したものである。セパレータ15としては、従来より電気二重層コンデンサに用いられているセパレータを用いることができ、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質シートを親水化したもの;サイザル麻より得られる多孔質シートなどを挙げることができる。

【0046】図4中、9は集電体に取り付けられた集電端子であり、この集電端子9に集電リードが取り付けられる。尚、図4に示す電気二重層コンデンサ要素は、分極性電極体10を用いた例であったが、分極性電極体10'、10''のいずれを用いても、同様に構成することができる。また、複数並設される分極性電極体は、全て同じタイプであってもよいし、異なるタイプの分極性電極体が並設されてもよい。

【0047】さらに、並設される複数の分極性電極体のうち、最端部に設けられる分極性電極体については、図5に示すように、集電体の片面だけに電極シートが積層された分極性電極体を用いることができる。

【0048】本発明の電気二重層コンデンサは、内部抵抗が小さい本発明の分極性電極体を用いているので、小型で高電気容量で、しかも高出力密度を発揮できる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0050】実施例1:活性炭粉末(比表面積 $2200\text{ m}^2/\text{g}$ で平均粒径7ミクロン)85重量%、ケッチェンブラック7重量%、ポリテトラフルオロエチレン8重量%からなる混合物にエタノールを加えて混練し、ロール圧延により、幅10cm、厚さ0.8mm、空孔率66%、最大孔径 $18\text{ }\mu\text{m}$ の長尺の電極シートを得た。集電体としては、厚さ50ミクロン、幅15cmの高純度アルミニウム箔を用いた。導電性接着剤としては、導電性炭素である天然黒鉛(平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ )及びバインダーであるカルボキシメチルセルロースNa塩を分散媒で分散させた導電性接着剤液を調製し、これを製造に供した。調製した導電性接着剤液は、導電性炭素30重量%、バインダー8重量%、水60重量%、アンモニア2重量%である。

【0051】集電体の幅方向片端部に4cm以上を残すように、集電体の両面に、導電性接着剤液を塗布ロールで塗布した。導電性接着剤液の塗布量は $20\text{ g}/\text{m}^2$

(導電性炭素とバインダーの総量に該当する導電性接着剤量に換算すると $7\text{ g}/\text{m}^2$ )である。塗布後、集電体の塗布部分(両面)に、上記長尺の電極シートを重ねた後、圧縮ロールを通して、接触界面同士を確実に貼り合わせた積層シートを得た。その後、この積層シートを、乾燥温度 $110^\circ\text{C}$ に設定した連続熱風乾燥機内に通過させ、導電性接着剤液層から分散媒を除去することに

より、長尺の分極性電極体を得た。尚、乾燥機内の通過速度は、乾燥機内に3分間入っていることになる速度である。

【0052】この長尺シート状の分極性電極体を、10cm角の形状に打ち抜いて方形状の分極性電極体とし、各分極性電極体の集電体部分に $2\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ の集電端子を取り付けた。そして、図4に示すような分極性電極体とセパレータとの組合わせを作製し、さらにこの組合わせのトータルを13ユニットとして、図6に示すように並設した。かかる状態で、 $200^\circ\text{C}$ で3時間真空乾燥した後、アルミニウムケース20に収納した。そして、各集電端子に集電リード23を取り付け、更に集電リードに正極端子及び負極端子を取り付け、1モル濃度のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの炭酸プロピレン溶液を電解液22として注入した後、上蓋21を取り付けてケース20を密封することにより、角形電気二重層コンデンサを作製した。

【0053】また、先に作製した10cm角の分極性電極体について、任意の個所で厚み方向に切断し、切断面を顕微鏡観察して、導電性接着剤の進入度を求めた。

【0054】実施例2:導電性接着剤液の組成を、アセチレンブラック(平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ )30重量%、カルボキシメチルセルロースNa塩8重量%、水60重量%、アンモニア2重量%に変更した以外は実施例1と同様にして、角形電気二重層コンデンサを作製するとともに、分極性電極体の導電性接着剤の進入度を求めた。

【0055】実施例3、4:エッチングにより粗面化したアルミニウム箔を集電体に用いたこと(実施例3)、エッチングにより粗面化したアルミニウム箔を集電体に用い且つ導電性接着剤換算の塗布量を $3.5\text{ g}/\text{m}^2$ に変更したこと(実施例4)以外は、実施例1と同様にして、角型電気二重層コンデンサを作製するとともに、分極性電極体の導電性接着剤の進入度を求めた。

【0056】比較例1:導電性接着剤液の組成を、天然黒鉛(粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$ )30重量%、カルボキシメチルセルロースNa塩8重量%、水60重量%、アンモニア2重量%に変更した以外は実施例1と同様にして、角形電気二重層コンデンサを作製した。

【0057】また、作製した分極性電極体について任意の個所を厚み方向に切断した切断面を顕微鏡観察したところ、導電性炭素(天然黒鉛)の粒径が大きいために電極シートの空孔に進入できていなかった。

【0058】比較例2:電極シートを、幅10cm、厚さ0.8mm、空孔率66%、最大孔径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の電極シートに変更した以外は実施例1と同様にして、角形電気二重層コンデンサを作製するとともに、分極性電極体の導電性接着剤の進入度を求めた。

【0059】比較例3:金属箔表面を粗にした高純度アルミニウム箔を集電体として使用し、この両面に、導電性接着剤を介在させることなく、直接電極シートが積層



されるようにロール圧延してできた積層シートを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、角形電気二重層コンデンサを作製した。

【0060】比較例 4：SW（短幅）が 1.0mm、LW（長幅）が 2.0mm、St（ストランド幅）が 0.23mm、t（元板厚）が 80ミクロンの高純度アルミニウム製エキスパンドメタルを集電体として使用し、この両面に、導電性接着剤を介在させることなく、直接、

電極シートが積層されるようにロール圧延してできた積層シートを用いた以外は、実施例 1 と同様にして角形電気二重層コンデンサを作製した。

【0061】実施例 1～4、及び比較例 1～4 で作製した電気二重層コンデンサについて、その静電容量と内部抵抗を測定した。結果を表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

No.	集電体 材質	電極シート 最大孔径 μm	導電性接着剤		進 入 度 (%)	特 性			
			導電性炭素 の粒径 μm	塗布量 g/m <sup>2</sup>		内部抵抗 mΩ	静電容量 F	体積 cc	単位体積あ たりの容量 F/cc
実 施 例	1	アルミ箔	18	7	1.0	16	4300	460	9.3
	2	アルミ箔	18	40	0.8	16	4300	460	9.3
	3	アルミ箔	18	7	1.0	15	4300	460	9.3
	4	アルミ箔	18	7	3.5	14	4300	460	9.3
比 較 例	1	アルミ箔	18	80	7	進入せず	19	4300	460
	2	アルミ箔	30	7	7	31.3	19	4210	460
	3	アルミ粗面箔	18	—	—	—	19	4300	460
	4	アルミエキスパンドメタル箔	18	—	—	—	23	4300	460

【0063】表 2 からわかるように、導電性接着剤の進入度が所定範囲内にある本発明の分極性電極体を使用した電気二重層コンデンサは、比較例の電気二重層コンデンサと比べて内部抵抗が小さかった。特に、表面が粗面化され、且つ導電性接着剤の塗布量を少なくした実施例 4 では、内部抵抗が小さくなった。これは、集電体の凸部と電極シートの凸部とが直接接触できる程度の薄い導電性接着剤層が形成されているからである。

【0064】一方、導電性接着剤層を介在させていない分極性電極体（比較例 3、4）、導電性接着剤が電極シートの空孔に進入していない分極性電極体（比較例 1）、導電性接着剤の進入度が大きすぎて集電体と電極シートの界面に導電性接着剤があまり残っていないと考えられる分極性電極体（比較例 2）を用いた電気二重層コンデンサは、内部抵抗が大きくなった。いずれも集電体と電極シートの接触界面に介在する液相空間が大きくなったためと考えられる。また、比較例 2 では、導電性接着剤が電極シートの空孔の奥深くにまで進入したために、電極シートを構成する活性炭の細孔の多くが導電性接着剤で覆われてしまったために、静電容量が低下したと考えられる。

【0065】

【発明の効果】本発明の分極性電極体は、集電体と電極シートとの接合強度が優れているので、長尺のシートとして作製でき、量産性、保存運搬性に優れている。しかも、集電体と電極シートの接触界面において介在する空気が少なくて済むので、内部抵抗が小さい。

【0066】従って、本発明の分極性電極体を用いた電気二重層コンデンサは、生産性に優れ、しかも小型で高電気容量、高出力密度という高性能の電気二重層コンデンサである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の分極性電極体の構成を示す模式図である。

【図 2】請求項 4 に記載する分極性電極体の片側の構成を示す模式図である。

【図 3】請求項 5 に記載する分極性電極体の片側の構成を示す模式図である。

【図 4】本発明の分極性電極体とセパレータとを組合わせた構成を示す図である。

【図 5】電気二重層コンデンサ要素を複数並設した様子を示す図である。

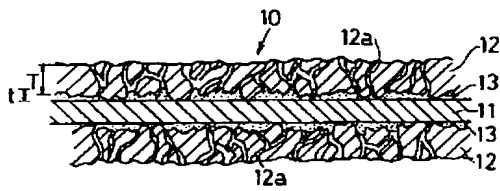
【図 6】本発明一実施例の電気二重層コンデンサの構成を示す概略図である。

【図 7】従来の分極性電極体の構成を示す模式図である。

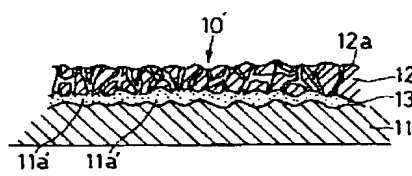
【符号の説明】

- 10、10'、10'' 分極性電極体
- 11、11' 集電体
- 12 電極シート
- 12a 空孔
- 13 導電性接着剤層
- 15 セパレータ

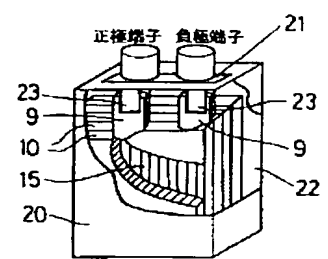
【図 1】



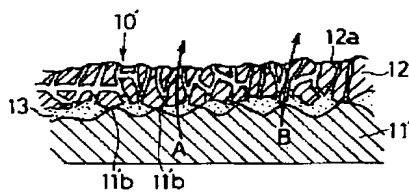
【図 2】



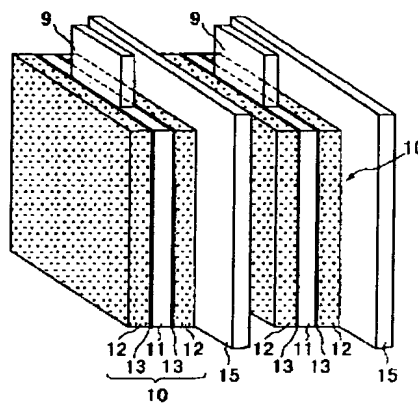
【図 6】



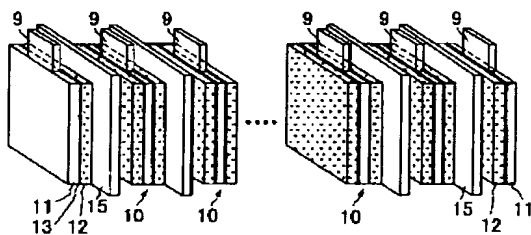
【図 3】



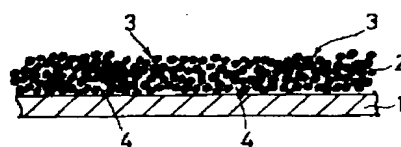
【図 4】



【図 5】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 勇一

東京都世田谷区赤堤 1 丁目 42 番 5 号 ジャ  
パンゴアテックス株式会社内